

Stanovenie obsahu klinoptilolitu v zeolitových tufitoch

JÁN KOZÁČ, DANIEL OČENÁŠ

Geologický prieskum, stredisko aplikovanej technológie nerastných surovín, Jesenského 8, 040 00 Košice

(2 obr. a 1 tab. v texte)

Doručené 31. 3. 1982

Определение содержания клиноптилолита в цеолитовых туфах

На примере изучения образцов цеолитовых туфов месторождения Нижний Грабовец была разработана методика определения процентного содержания клиноптилолита. Этим вопросом и занимаются авторы предложенной статьи.

Determination of clinoptilolite content in zeolitic tuffites

The ion-exchange method for indirect determination of clinoptilolite content in zeolitic tuffites is described. The results obtained during the examination of samples from Nižný Hrabovec (East Slovakia) are given as an example.

Metóda sa zakladá na schopnosti zeolitov vymieňať vlastné katióny za katióny vo výmennom roztoku, ktorý je s nimi v styku, ako aj na vysokej výmennej schopnosti a selektívnosti klinoptilolitu voči NH_4^+ iónom. Podmienkou použitia metódy je, aby skúmaná zeolitová hornina neobsahovala také minerály, ktoré by sa mohli popri klinoptilolite zúčastňovať na výmene iónov (napr. montmorillonit).

Doterajšie mineralogické výskumné práce v hornine popri zeolitovom mineráli

klinoptilolite nezistili montmorillonit ani iné minerály, ktoré by mohli ovplyvňovať hodnoty celkovej výmeny klinoptilolitu.

Po vykonaní a zhodnotení mnohých pokusov dotýkajúcich sa výmeny katiónov sme dospeli k takýmto poznatkom:

— Výmennými katiónmi klinoptilolitu v zeolitovom tufite z Nižného Hrabovca sú: Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ . Z nich sa v prevažnej miere vymieňa Ca^{2+} a K^+ .

— Kapacita výmeny katiónov závisí predovšetkým od koncentrácie použitého

výmenného roztoku. Predpokladá sa dostatočne dlhý čas styku, aby sa dosiahol rovnovážny stav. V dynamických podmienkach je čas potrebný na dosiahnutie rovnovážneho stavu kratší.

Na stanovovanie závislosti hodnoty kapacity výmeny katiónov od koncentrácie použitého výmenného roztoku a určenie maximálnej výmeny sme použili roztoky NH_4Cl rozličnej koncentrácie. Ako príklad na overenie a aplikáciu navrhovanej metódy sme v tomto príspevku zvolili výsledky pokusov získané zo vzorky zeolitového tufitu s doteraz najvyšším zisteným obsahom klinoptilolitu. Vzorku sme odobrali výlomom zo steny pravej časti lomu v Nižnom Hrabovci, ktorá je k nadložíu polohy zeolitových tufitov najbližšie.

Zrnitosť vzorky sme upravili podrvením a vytriedením na 0,7–2,0 mm a takto pripravený materiál sme vysušili pri teplote 105°C . Návažky v hmotnosti $30\text{ g} \pm \pm 0,001\text{ g}$ takto upravenej zeoliteovej horniny sme zaliali 500 ml výmenného roztoku NH_4Cl takýchto koncentrácií: 0,05; 0,15; 0,5; 1,0; 3,0; a 5,0 M. Výmenu iónov sme za občasného miešania nechali prebiehať pri teplote $20 \pm 2^\circ\text{C}$ počas cca 40 hodín. Po uplynutí tohto času sa rovnovážne (výmenné) roztoky NH_4Cl odliali a vzorky sa dekantovali destilovanou vodou až do odstránenia Cl^- iónov. Po ich vysušení pri teplote 105°C sa obsah naviazaných NH_4^+ (zodpovedajúci výmenným Ca, Mg, K a Na iónom z klinoptilolitu) stanovil vytesnením vo forme NH_3 do 0,1 N H_2SO_4 a následnou alkalimetrickou titráciou nadbytočnej kyseliny. NH_3 sa vytesňoval cca 30 % roztokom NaOH za varu destiláciou (do oddestilovania cca $\frac{3}{4}$ roztoku nad vzorkou) a zostatok sa zachytával do presne odmeraného objemu 0,1 N H_2SO_4 so známym faktorom (aparáturu pozri na obr. 1).

Hodnoty kapacity výmeny katiónov vyjadrené v mekv. $(100\text{ g})^{-1}$ (alebo 10^2mol .

kg^{-1}) v závislosti od koncentrácie výmenného roztoku sú v tab. 1 a grafické znázornenie závislosti na obr. 2.

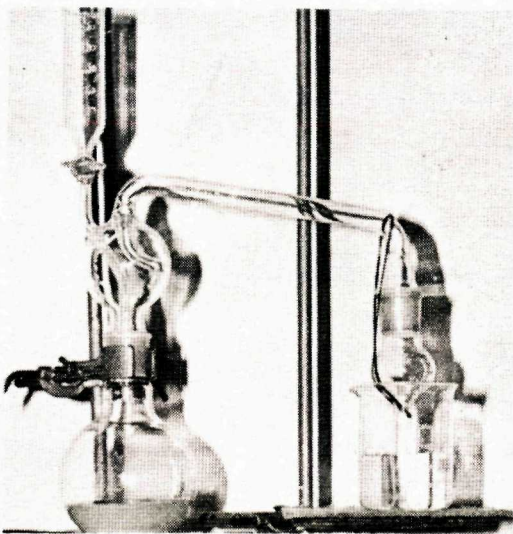
Z uvedenej závislosti vyplýva, že pri použití 5 M výmenného roztoku NH_4Cl na stáva medzi ním a klinoptilolitom prítomným vo vzorke prakticky úplná výmena katiónov. Chemickou analýzou vzorky pred výmenou a po nej sa zistilo, že sa pri úplnej výmene jednotlivé katióny vymieňajú v nasledujúcom pomere: $\text{Ca} : \text{K} : \text{Na} : \text{Mg} = 14,23 : 6,77 : 1,12 : 1$.

Celková výmenná kapacita sledovanej vzorky v mekv. $(100\text{ g})^{-1}$ sa potom na jednotlivé katióny rozlíši takto:

$$\text{celk. kapacita výmeny} = 140,75$$

$$\begin{matrix} \text{Ca} & \text{K} & \text{Na} & \text{Mg} \\ = 36,62 & + & 41,21 & + & 6,82 & + & 6,09 \end{matrix}$$

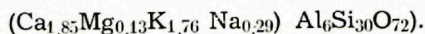
Kryštalochemický vzorec klinoptilolitu



Obr. 1. Aparatúra na vytesňovanie NH_3 zo vzorky zeolitového tufitu po výmene iónov s roztokom NH_4Cl

Fig. 1. Apparatus for the replacement reaction between ammonium exchanged zeolite and concentrated NaOH solution, and subsequent neutralization of released NH_3 in 0,1 N H_2SO_4

pre 72 kyslíkov v elementárnej bunke a pre teoretické hodnoty Al, Si a H₂O bude potom:



. 24 H₂O

Kapacita výmeny kationov takéhoto 100 %-ného klinoptilolitu by bola 235 mekv. (100 g)⁻¹ (po vysušení pri 105 °C).

Z predchádzajúceho vychodí, že keď mala skúmaná vzorka zeolitového (klinoptilitového) tufitu z Nižného Hrabovca celkovú kapacitu výmeny kationov s 5 M roztokom NH₄Cl 140,75 mekv. (100 g)⁻¹, potom obsahuje

$$\frac{140,75 \cdot 100}{235} = 59,89 \% \text{ klinoptilolitu,}$$

alebo obsah klinoptilolitu v % = 0,4255 . kapacita výmeny kationov v mekv. (100 g)⁻¹ (stanovená s 5 M roztokom NH₄Cl).

Pretože takýto postup je na bežné spracovanie väčšieho počtu vzoriek pomerne zdĺhavý, ako aj preto, že s koncentrovanými roztokmi, ako je 5M, príp. 3M, sa ťažšie pracuje, navrhujeme stanovovať kapacitu výmeny za použitia zriedených

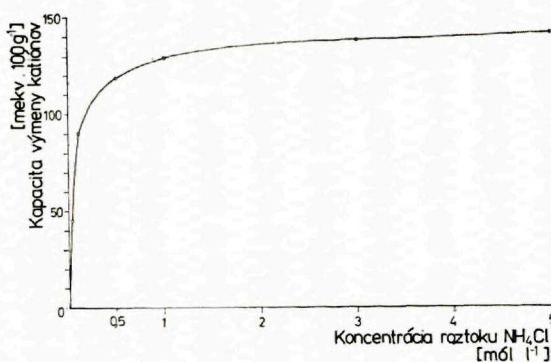
Hodnoty kapacity výmeny kationov v závislosti od koncentrácie použitého výmenného roztoku NH₄Cl
Dependence of ammonium ion-exchange capacity meq. (100 g)⁻¹ of zeolitic tuffite solutions

Tab. 1

1	2
0,05	45,25
0,15	91,25
0,50	118,25
1,0	128,75
3,0	138,25
5,0	140,75

1. Koncentrácia roztoku — molarita (mol. l⁻¹)

2. Kapacita výmeny kationov mekv. (100 g)⁻¹



Obr. 2. Závislosť kapacity výmeny kationov od koncentrácie výmenného roztoku
 Fig. 2. Ammonium ion-exchange capacity of zeolitic tuffite as a function of ammonia molarity in exchange solutions

roztokov NH₄Cl (napr. 0,15 M alebo 0,1 M). Keďže v takomto prípade ide iba o čiastkovú výmenu, treba určiť korelačný vzťah medzi hodnotami výmeny s 5M a 0,15, príp. 0,1 M roztokmi NH₄Cl.

Podľa našich zistení platí nasledujúci vzťah:

$$\frac{\text{kapacita výmeny s 5 M rozt. NH}_4\text{Cl}}{\text{kapacita výmeny s 0,15 M rozt. NH}_4\text{Cl}} = \frac{140,75}{91,25} = 1,5425$$

obsah klinoptilolitu v % = 0,6563 . kapacita výmeny v mekv. (100 g)⁻¹ s 0,15 N rozt. NH₄Cl (po vysušení pri 105 °C).

Pri stanovovaní kapacity výmeny kationov s 0,15 M roztokom NH₄Cl možno použiť takýto postup:

Do suchej banky sa odvážia 4 g voľne na vzduchu pedsušenej vzorky (s presnosťou na 0,001 g) zrnitosti pod 0,2 mm. Pridá sa 100 ml 0,15 M roztoku NH₄Cl a trepe alebo mieša sa nepretržite 2 hod. Najneskôr do 30 min po ukončení miešania alebo trepania sa roztok od vzorky odfiltruje suchým filtrom. Prvý podiel filtrátu sa vyleje a z ďalšieho podielu (ne-

smie byť zakalený) sa pipetuje do titračnej banky 50 ml. Pridá sa 10 kvapiek zmesného indikátora (fenolftaleín + metyloranž + metylénová modrá) a titruje sa 0,2 N HCl zo žltozelenej do sivoružovej farby (zistenie alkality vzorky). Potom sa pridá 10 ml 40 % -ného formaldehydu (zneutralizovaného na fenolftaleín) a titruje sa 0,2 N roztokom NaOH zo sivoružovej cez zelenú do ružovej farby (nezreagovaný NH_4Cl reaguje s formaldehydom za vzniku ekvivalentného množstva HCl, ktoré sa stitruje NaOH). Rovnaký postup ako s rovnovážnym roztokom po výmene sa urobí aj s výmenným roztokom pred výmenou (slepý pokus).

KVK v mekv. $(100 \text{ g})^{-1} = 10 (A - B)$.

$$\cdot \frac{100}{100 - W} \text{ kde}$$

A = spotreba 0,2 N NaOH na 50 ml vý-

menného roztoku NH_4Cl (pred výmenou), B = spotreba 0,2 N NaOH na 50 ml rovnovážneho roztoku (po výmene), W = obsah vody do 105 °C.

Titračné stanovovanie kapacity výmeny kationov sa dá použiť len v prípade, keď sa ako výmenné roztoky používajú roztoky NH_4Cl nízkej koncentrácie (napr. 0,15 M a pod.). Pri použití roztokov inej koncentrácie ako 0,15 M (keď sa používa 0,1 alebo 0,05 M) treba určiť nový korelačný vzťah voči hodnote kapacity výmeny stanovenej s 5 M výmenným roztokom. Tá sa stanovuje vždy na základe analýzy vzorky po výmene.

Hodnota KVK s 0,15 M roztokom 91,40 mekv. $(100 \text{ g})^{-1}$ stanovená titráciou roztoku po výmene súhlasí s hodnotou 91,25 mekv. $(100 \text{ g})^{-1}$, zodpovedajúcou množstvu naviazaných NH_4^+ po prebehnutí výmeny.

Determination of clinoptilolite content in zeolitic tuffites

JÁN KOZÁČ — DANIEL OČENÁŠ

The selectivity and high exchange capacity of clinoptilolite for NH_4^+ ion was used for the zeolite content determination on samples of zeolitic tuffite from Nižný Hrabovec (East Slovakia). The sample examined by x-ray techniques were found to contain no montmorillonite or other minerals with the ion-exchange properties besides clinoptilolite. Using 5 M NH_4Cl exchange solution, the maximum practical NH_4^+ ion exchange capacity has been reached. A calculation of "normative" clinoptilolite (100 % zeolite) based on ion-exchange values, 36 tetrahedrally coordinated silicon and aluminum atoms and 72 oxygen atoms gives a CEC of

235 meq/100 g. When the values obtained with 5 M NH_4Cl solution are considered to be the maximum NH_4^+ ion exchange capacity of the zeolite rock, for the calculation of clinoptilolite content in wt. % results:

clinoptilolite, wt. % = $0.4255 \times \text{NH}_4^+$ ion exchange capacity of sample in meq/100 g

$$\text{The } \frac{\text{CEC with 5 M NH}_4\text{Cl soln.}}{\text{CEC with 0.15 M NH}_4\text{Cl soln.}}$$

ratio has been found to be 1.5425. The CEC with 0.15 M NH_4Cl exchange solution can easily be determined by means of the formaldehyde method and subsequent alcalimetric titration of eluate.